

## JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: May 30, 2003

Application Number: 2003-155007  
[ST.10/C]: [JP2003-155007]

Applicant(s): VICTOR COMPANY OF JAPAN, LIMITED

January 08, 2004

Commissioner,  
Japan Patent Office      Yasuo IMAI

Number of Certificate: 2003-3109842



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

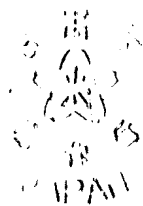
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-155007  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-155007]

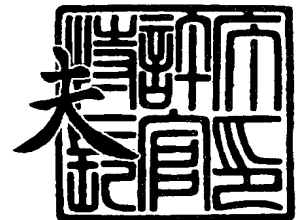
出願人 日本ビクター株式会社  
Applicant(s):



2004年 1月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3109842



【書類名】 特許願

【整理番号】 415000562

【提出日】 平成15年 5月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及び有機  
エレクトロルミネッセンス素子

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 1 2 番地 日本ビ  
                        クター株式会社内

    【氏名】 中村 明史

【特許出願人】

    【識別番号】 000004329

    【氏名又は名称】 日本ビクター株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100083806

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三好 秀和

    【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

    【識別番号】 100068342

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

    【識別番号】 100101247

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 俊一



**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2003-122474**【出願日】** 平成15年 4月25日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 001982**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9802012**【プルーフの要否】** 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記陰極としてアルカリ金属又はその化合物を膜付けした後に低抵抗金属を成膜して、前記アルカリ金属又はその化合物を前記低抵抗金属中及び前記有機層中に拡散させることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 2】 基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記陰極としてアルカリ金属と低抵抗金属とを順に成膜する場合、アルカリ金属類から選択した Cs を前記有機層上に膜付けし、且つ、前記 Cs の膜厚をリアルタイムで計測する際に、水晶振動子上に有機膜を予め成膜した膜厚センサを前記基板と異なる成膜装置内の位置にセットして、前記有機層上と前記有機膜上とに前記 Cs を同時に膜付けすることで、前記有機層上に膜付けした前記 Cs の膜厚を前記膜厚センサを介して計測することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 3】 基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記陰極は低抵抗金属中にアルカリ金属又はその化合物を拡散させたものであり、且つ、前記アルカリ金属又はその化合物中で前記アルカリ金属のイオン半径が前記低抵抗金属のイオン半径よりも大きいことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生産性が良く、且つ、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。



## 【0002】

## 【従来の技術】

一般的に、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と記す）は自発光で高速応答性を有し、視野角依存性がなく、低消費電力が期待される表示素子であり、次世代ディスプレイとして期待されている。現在、車載オーディオ用表示パネルにはモノカラーを部分的に組み合わせたエリアカラー方式が実用化され、また、携帯電話用表示パネルにはエリアカラー方式や赤色（R）、緑色（G）、青色（B）をマスク蒸着法によりパターン化したフルカラー表示が実用化されている。

## 【0003】

上記したようにRGB3色フルカラー表示も可能であることから、低電圧で駆動し、発光層から高輝度の発光光を生じさせて、色再現性の高い有機EL素子を得ようとする種々の研究が行われている。

## 【0004】

有機EL素子の典型的な構造は、例えば透明なインジウムスズ酸化物（ITO）等の陽極（透明電極）が膜付けされた透明基板上に有機材料からなる発光層を成膜し、更に、発光層上に例えばAl又はAg等の陰極（金属電極）を積層したものである。

## 【0005】

この際、発光層の有機材料は、蛍光性を有する共役及び非共役高分子材料から低分子材料、金属錯体さらには燐光発光性を有し非常に高発光効率で発光する重金属錯体まで幅広く使用されており、発光層の有機材料の種類により溶液からの塗布等の湿式法とか、真空蒸着等の乾式法が選択される。

## 【0006】

更に、有機EL素子は、単一の発光層よりなる単層型の有機層と、複数の異なる有機材料を用いて電荷注入層、電荷輸送層、発光層、電子注入層等を機能別に順に積層した積層型の有機層とがあり、発光層から出射した発光光は透明な陽極を膜付けした透明基板側又は透明な陰極側を通して取り出すことができる。

## 【0007】



上記のような有機EL素子は各種の構造形態が開発されているが、基板上に少なくとも陽極、発光層、電子注入層及び陰極を順次成膜した有機エレクトロルミネッセンス素子として、発光開始電圧を低く、且つ、発光強度を大きく設定するために、電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩又は有機金属錯体からなるものがある（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0008】

##### 【特許文献】

特開2000-91078号公報（第3頁、第1図）

図1は従来例1の有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図、

図2は従来例2の有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図である。

#### 【0009】

まず、図1に示した従来例1の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と記す）10Aは上記した特許文献1（特開2000-91078号公報）中に開示された第1図と略同様な構成であり、透明なガラス基板1上に透明なITO等による陽極（透明電極）2を形成し、且つ、陽極2上に正孔輸送層3、発光層4を順に積層し、更に、発光層4上に陰極5としてCaやMg等の仕事関数が小さいアルカリ土類金属5Aと、Al又はAg等の低抵抗金属5Bとを順に積層している。この際、Alの抵抗率は $2.66 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であり、Agの抵抗率は $1.59 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であり、両者は他の金属に比べて抵抗率が低い金属である。

#### 【0010】

尚、この従来例1において、アルカリ土類金属5Aは仕事関数が小さいために電子を発光層4側に注入する機能を備え、一方、低抵抗金属5Bは抵抗率が低く電流が流れ易いので発光電圧を低く設定できるものであり、アルカリ土類金属5Aと低抵抗金属5Bとを合わせて陰極5として機能させている。

#### 【0011】

そして、ガラス基板1上に各層を成膜した後に、ガラスやSUS材等を用いて



カップ状に形成したキャップ 6 の天面 6 a の内側に吸湿剤 7 を貼り付けて、このキャップ 6 で陰極 5 の上方から発光層 4, 正孔輸送層 3 を覆って、キャップ 6 の底面縁を UV 硬化樹脂 8 を介して陽極 2 上又はガラス基板 1 上に固着させて、従来例 1 の有機 EL 素子 10 A を作製している。

#### 【0012】

次に、図 2 に示した従来例 2 の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と記す）10 B は上記した従来例 1 の有機 EL 素子 10 A に対して陰極 5 の構造が異なるだけであり、従来例 1 に対して異なる点のみを説明すると、従来例 2 における陰極 5 は、Ca や Mg 等の仕事関数の小さいアルカリ土類金属 5 A 又は Cs や Li 等の仕事関数が極めて小さいアルカリ金属 5 C と、Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5 B とを共蒸着した混合物として成膜されている。そして、キャップ 6 を用いて封止することで、従来例 2 の有機 EL 素子 10 B を作製している。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、従来例 1 の有機 EL 素子 10 A と、従来例 2 の有機 EL 素子 10 B とをそれぞれ作製したところ、下記するような問題が発生した。

#### 【0014】

即ち、従来例 1 の有機 EL 素子 10 A では、陰極 5 としてアルカリ土類金属 5 A と低抵抗金属 5 B とを順に成膜する際に、Ca や Mg 等のアルカリ土類金属 5 A は酸化し易いので、信頼性が問題となった。更に、アルカリ土類金属 5 A の仕事関数は小さいものの、発光層 4 への電子注入機能が十分に発揮できないために発光層 4 の発光効率が上がらなかった。

#### 【0015】

一方、従来例 2 の有機 EL 素子 10 B では、陰極 5 としてアルカリ土類金属 5 A 又はアルカリ金属 5 C と、低抵抗金属 5 B とを共蒸着させているために、2 種類の金属を一定の比率保つようにコントロールしながら共蒸着させることが非常に困難で、歩留まりに悪影響を及ぼした。この際、陰極 5 として例えば Cs や Li 等の仕事関数が極めて小さいアルカリ金属 5 C と低抵抗金属 5 B とを共蒸着さ



せた場合に、アルカリ金属 5 C はアルカリ土類金属 5 A よりも電子注入性能が良  
いので発光層 4 の発光効率を従来例 1 よりも大きくできるものの、共蒸着時の欠  
点が解決できないために、従来例 2 の有機 EL 素子 10 B への生産性を上げるこ  
とができないことが判明した。

#### 【0016】

そこで、陰極として酸化が発生せずに信頼性を確保でき、且つ、発光層の発光  
効率を向上できると共に、製造時の生産性を向上できる有機エレクトロルミネッ  
センス素子の製造方法が望まれている。

#### 【0017】

また、基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜して有機エ  
レクトロルミネセンス素子を製造するにあたって、有機層上にアルカリ金属又  
はその化合物として Cs を成膜装置内で膜付けする際に、Cs の再蒸発を防ぎ、  
且つ、発光層を含む有機層上に膜付けした Cs の膜厚の計測を正確且つ簡単に計  
測することができる有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法が望まれている。

#### 【0018】

更に、発光層の発光開始電圧を低く設定できると共に、発光層の発光効率が高  
い有機エレクトロルミネセンス素子が望まれている。

#### 【0019】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、第 1 の発明は、基板上に陽極  
と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜する有機エレクトロルミネセン  
ス素子の製造方法において、

前記陰極としてアルカリ金属又はその化合物を膜付けした後に低抵抗金属を成  
膜して、前記アルカリ金属又はその化合物を前記低抵抗金属中及び前記有機層中  
に拡散させることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法で  
ある。

#### 【0020】

また、第 2 の発明は、上記した第 1 の発明の有機エレクトロルミネセンス素



子の製造方法において、

基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記陰極としてアルカリ金属と低抵抗金属とを順に成膜する場合、アルカリ金属類から選択したCsを前記有機層上に膜付けし、且つ、前記Csの膜厚をリアルタイムで計測する際に、水晶振動子上に有機膜を予め成膜した膜厚センサを前記基板と異なる成膜装置内の位置にセットして、前記有機層上と前記有機膜上とに前記Csを同時に膜付けすることで、前記有機層上に膜付けした前記Csの膜厚を前記膜厚センサを介して計測することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法である。

#### 【0021】

更に、第3の発明は、基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記陰極は低抵抗金属中にアルカリ金属又はその化合物を拡散させたものであり、且つ、前記アルカリ金属又はその化合物中で前記アルカリ金属のイオン半径が前記低抵抗金属のイオン半径よりも大きいことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

#### 【0022】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施例を図3乃至図8を参照して詳細に説明する。

#### 【0023】

図3は本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を用いて作製した有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図、

図4は本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を一部変形させて作製した変形例の有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図、



図5は有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する時に用いられるルツボを示した斜視図である、

図6は有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する時に用いられるボートを示した斜視図、

図7は有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する時に用いられるアルカリ金属ディスペンサーを示した斜視図である、

図8は発光層上にアルカリ金属又はその化合物としてCsを成膜する際、Csの膜厚を計測するための膜厚センサを示した断面図である。

#### 【0024】

尚、説明の便宜上、先に従来例1, 2で示した構成部材と同一構成部材に対しては同一の符号を付して適宜説明し、且つ、従来例1, 2と異なる構成部材に新たな符号を付して説明する。

#### 【0025】

図3に示した如く、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を用いて作製した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と記す）10Cでは、透明なガラス基板1上に透明なITO等による陽極（透明電極）2を形成し、且つ、陽極2上に正孔輸送層3、発光層4を順に積層し、更に、発光層4上に陰極5として仕事関数が極めて低いアルカリ金属又はその化合物5Dを膜付けした後に低抵抗金属5Bを成膜して、アルカリ金属又はその化合物5Dを低抵抗金属5B中及び発光層4中に拡散させたことを特徴とするものである。

#### 【0026】

上記したアルカリ金属又はその化合物5Dのうちでアルカリ金属としては、Li, Na, K, Rb, Csのうちのいずれかでも良い。また、上記したアルカリ金属又はその化合物5Dのうちでアルカリ金属の化合物としては、酸化物、窒化物、フッ化物、硫化物でも良いし、これらの混合物でも良い。そして、アルカリ金属の化合物として酸化物にすることで耐環境性が向上する効果を有することができ、また、窒化物やフッ化物にすることで耐酸化性が向上し長時間特性も変化しないという効果を有することができ、また、硫化物にすることで耐熱性を向上



する効果を有することができ、更に、混合物にすることでそれぞれの特徴をある程度兼ね備えることができる。

#### 【0027】

更に、発光層 4 上にアルカリ金属又はその化合物 5 D を成膜する場合に、アルカリ金属又はその化合物 5 D 中でアルカリ金属のイオン半径が低抵抗金属 5 B のイオン半径より大きいものを使用することで、アルカリ金属が低抵抗金属 5 B 中及び発光層 4 中に拡散しやすくなり、これについては後述する。尚、上記したイオン半径とは、イオンの反発作用が距離によって急激に変化し、剛球のように反発するため、イオンを球体とみなした時の半径であり、この半径がイオン結晶の大きさを決定するものである。この際、アルカリ金属又はその化合物 5 D として、アルカリ金属のみの場合にはこの元素固有のイオン半径であり、アルカリ金属の化合物の場合にはアルカリ金属のイオン半径と化合する物質のイオン半径とを合わせたものとする。

#### 【0028】

尚、従来技術で述べたように、陽極 2 上には、複数の異なる有機材料を用いて電荷注入層、電荷輸送層、発光層、電子注入層等を機能別に順に積層した積層型の有機層を成膜しても良いので、上記したアルカリ金属又はその化合物 5 D を低抵抗金属 5 B 中と、発光層 4 を含む有機層中とに拡散させても良いものである。

#### 【0029】

以下に述べる実施例では、アルカリ金属又はその化合物 5 D として仕事関数が極めて低く且つアルカリ金属類 (Li, Na, K, Rb, Cs) から選択した Cs を発光層 4 上に膜付けした後に、抵抗率が低い低抵抗金属 5 B として従来技術で述べた Al 又は Ag を成膜して、上記した Cs を Al 又は Ag 中と、発光層 4 中とに拡散させている。

#### 【0030】

そして、ガラス基板 1 上に各層を成膜した後に、ガラスや SUS 材等を用いてカップ状に形成したキャップ 6 の天面 6 a の内側に吸湿剤 7 を貼り付けて、このキャップ 6 で陰極 5 の上方から発光層 4、正孔輸送層 3 を覆って、キャップ 6 の底面縁を UV 硬化樹脂 8 を介して陽極 2 上又はガラス基板 1 上に固着させて、有



機EL素子10Cを作製している。

#### 【0031】

より具体的に説明すると、基板はガラス、プラスチック等様々な物が考えられるが、実施例では透明なガラス基板1上に陽極2として用いる透明なITO膜が50～300nm程度の膜厚で予め成膜されたITO基板を用いており、以下、ガラス基板1とITOを予め膜付けした陽極2とを合わせてITO基板1, 2と呼称する。このITO基板1, 2は、フォトリソグラフィー法及びウェットエッチング法等の方法を用いて、照明用、高精細ディスプレイ用、TV用、携帯電話用など様々な用途に応じて陽極2を所定の形状にパターンニングしている。

#### 【0032】

また、ITO基板1, 2上に、正孔輸送性の導電性高分子材料で、正孔輸送層3として最適であるPEDOT/PSSを滴下し、スピンコート法により2000rpmで60秒間回転しながら正孔輸送層3を60nm程度の膜厚で成膜する。この際、PEDOT/PSS中のPEDOTは、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)であり、一方、PEDOT/PSS中のPSSは、ポリスチレンスルホネートであり、PEDOT/PSSは両者を混合させて導電性ポリマー構造になっている。

#### 【0033】

そして、ITO基板1, 2上に正孔輸送層3を成膜した後、露点-60°C以下という低湿度に制御した窒素等の不活性気体雰囲気のアオーブン又はホットプレート上に正孔輸送層3を成膜したITO基板1, 2を載置し、略200°Cの温度で、10分以上乾燥させる。その後、正孔輸送層3を乾燥させたITO基板1, 2をアオーブン又はホットプレートから取り出し、常温の冷却板(図示せず)上にITO基板1, 2を載置するなどして常温に戻す。

#### 【0034】

次に、PEDOT/PSSが正孔輸送層3として成膜されたITO基板1, 2上に、正孔輸送性の導電性高分子材料であるPVK(ポリビニルカルバゾール)と、電子輸送性材料OXD-7{1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール)-2-イル}ベンゼンと、トリス(2フェ



ニルピリジン) イリジウム錯体である緑色燐光性発光色素 Ir (ppy)<sub>3</sub>とをクロロホルムに 0.5 wt % 溶解して得た発光層用の液を滴下し、スピンコート法により 1600 rpm で 60 秒間回転しながら発光層 4 を 70 nm 程度の膜厚で成膜する。この際、電子輸送性材料 OXD-7 は PVK 比略 30 wt %、緑色燐光性発光色素 Ir (ppy)<sub>3</sub> は PVK 比略 2.5 wt % にそれぞれ設定している。

#### 【0035】

そして、正孔輸送層 3 上に発光層 4 を成膜した後、露点 -60°C 以下という低湿度に制御した窒素等の不活性気体雰囲気のアオープン又はホットプレート上に発光層 4 を成膜した ITO 基板 1, 2 を載置し、略 90°C の温度で、1 時間以上乾燥させる。その後、発光層 4 を乾燥させた ITO 基板 1, 2 をアオープン又はホットプレートから取り出し、常温の冷却板 (図示せず) 上に ITO 基板 1, 2 を載置するなどして常温に戻す。

#### 【0036】

次に、発光層 4 上に本発明の要部となる陰極 5 を抵抗加熱真空蒸着法にて成膜するために、発光層 4 を成膜した ITO 基板 1, 2 を成膜装置となる真空蒸着機 (図示せず) 内の所定の位置に載置し、且つ、真空蒸着機内に安定性が高く抵抗率の低い金属として例えば Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5B を有する低抵抗金属蒸着源と、仕事関数が極めて低いアルカリ金属又はその化合物 5D として例えば Cs (セシウム) 化合物を収納した Cs 蒸着源とをそれぞれ取り付け、その後、真空蒸着機内の真空度を  $10^{-4}$  Pa 以下の値で真空にする。

#### 【0037】

ここで、低抵抗金属蒸着源として図 5 に示したようなルツボ 11 内で Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5B を溶融させるとか、又は、図 6 に示したようなボート 14 内で Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5B を溶融させている。この際、低抵抗金属蒸着源用として図 5 に示したようなルツボ 11 を適用する場合には、ルツボ 11 の外周に W 又は Mo 等のワイヤ 12 を巻き付けて、このワイヤ 12 の両端に導電性のクランプ 12 を介して電流を印加してルツボ 11 を加熱することで、ルツボ 11 の円形状凹部 11a 内で Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5B を溶融している。



一方、低抵抗金属蒸着源用として図6に示したようなボート14を適用する場合には、ボート14の両端に導電性のクランプ15を介して電流を印加してボート14を加熱することで、ボート14の矩形状凹部11a内でAl又はAg等の低抵抗金属5Bを溶融している。アルカリ金属化合物も同様である。

#### 【0038】

また、アルカリ金属は極めて反応性が高く、大気に触れるとすぐに酸化してしまうので、図7に示したアルカリ金属ディスペンサー16を使うと良い。アルカリ金属又はその化合物5Dとして例えばCsを蒸着する場合には、大気中でも取り扱いが可能なアルカリ金属ディスペンサー16内にアルカリ金属化合物としてCs化合物を収納したものがサエスゲッターズ社から市販（Cs用：型番5G0040等）されているので、これを適用するのが好適である。そして、アルカリ金属ディスペンサー16の両端に導電性のクランプ17を介して電流を印加してアルカリ金属ディスペンサー16を加熱することで、アルカリ金属ディスペンサー16内にCs化合物が塩として安定化された形で含有されたCs化合物を溶融して、Cs化合物以外を不図示のゲッター材に還元させて、アルカリ金属ディスペンサー16の上部に細長い幅で形成したスリット16aからCsのみを蒸発させている。

#### 【0039】

ここで、図3に戻り、抵抗加熱真空蒸着法により発光層4上に本発明の要部となる陰極5を成膜するにあたって、まず、発光層4上に仕事関数が極めて小さく且つアルカリ金属類（Li, Na, K, Rb, Cs）から選択したCsを図7に示したアルカリ金属ディスペンサー16を用いて、図8に示した膜厚センサ20でモニタリングしている成膜レートが $0.05\text{ nm/sec} \sim 0.1\text{ nm/sec}$ の範囲で10～20nm程度の膜厚で成膜する。

#### 【0040】

この際、発光層4上に膜付けするCsの膜厚をリアルタイムで計測するにあたって、本実施例では、図8に示した膜厚センサ20をCsを成膜する成膜装置（図示せず）となる真空蒸着機（図示せず）内でガラス基板1と異なる位置に予めセットし、この膜厚センサ20により発光層4上に膜付けしたCsの膜厚を計測



している。

#### 【0041】

上記した膜厚センサ20は、図8に示したように、周知の水晶振動子21上に予め真空蒸着法などにより有機膜22をCsの膜厚と同じくらいの10～20nm程度成膜しておく。この有機膜22の材料は蒸着でき、非晶質の膜が成膜できる有機材料が好ましく、例えば有機EL素子の作製によく用いられるバソクプロインや、バソフェナントロリンや、Alq<sub>3</sub>などを用いている。そして、有機膜22は、飛来してきたCsが有機膜22上に着弾した際にその中に拡散するので、Csの再蒸発を防ぎ、Csの膜厚を正確に計測する働きがあり、これに伴って、真空蒸着機（図示せず）内で有機EL素子10Cの発光層4上と、膜厚センサ20の有機膜22上とにCsを同時に膜付けすることで、水晶振動子21の振動周波数と対応して得られる有機膜22上に膜付けしたCsの膜厚値を膜厚センサ20で計測することで、発光層4上に膜付けしたCsの膜厚を膜厚センサ20を介して間接的に行うことができる。

#### 【0042】

この際、真空蒸着機内でガラス基板1と膜厚センサ20とを異なる位置にセットする時に、両者1、20を並設した場合には、Csへの膜付け条件が同じになるので、有機EL素子10Cの発光層4上に膜付けしたCsの膜厚と、膜厚センサ20の有機膜22上に膜付けしたCsの膜厚とが略同じ値で得られるものの、ガラス基板1と膜厚センサ20とを並設できない場合には、Csへの膜付け条件が異なるために、有機EL素子10Cの発光層4上に膜付けしたCsの膜厚と、膜厚センサ20の有機膜22上に膜付けしたCsの膜厚との対応関係を予め把握しておけば良いものである。

#### 【0043】

これにより、Csの再蒸発を防ぎ、且つ、発光層4上に膜付けしたCsの膜厚を膜厚センサ20を介して正確且つ簡単に行うことができるため、高価な原子吸光法を用いなくても良く、低コスト化が図れる。

#### 【0044】

そして、発光層4上に仕事関数が極めて小さいCsを膜付けした後、真空蒸着



機内の真空度を  $10^{-4}$  Pa 以下に保ったまま、Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5 B が入ったルツボ 11 (図 5) 又はボート 15 (図 6) を通電し、不図示の膜厚センサ 20 でモニタリングしている成膜レートは従来の成膜レートよりも大きい  $1\text{ nm/sec} \sim 10\text{ nm/sec}$  の範囲の所定の成膜レートで 200 nm 程度成膜すると、Cs が低抵抗金属 5 B 中及び発光層 4 中に拡散しやすくなり好適である。

#### 【0045】

ここで、Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5 B を成膜する際、成膜レートが  $1\text{ nm/sec} \sim 2\text{ nm/sec}$  の範囲の所定の成膜レートになった時、不図示のマスフローコントロールを介在して酸素を導入し、真空蒸着機内の真空度が  $10^{-3}$  Pa 程度になるように酸素流量を制御することにより、発光効率と寿命を制御することができる。そして、低抵抗金属 5 B の膜厚が 100 nm 程度に達した時点で酸素の導入及び成膜を停止し、真空蒸着機内の真空度が  $10^{-4}$  Pa 以下になった後、更に、低抵抗金属 5 B を 100 nm 程度の膜厚で成膜することで、低抵抗金属 5 B の膜厚が合計 200 nm 程度になると共に、アルカリ金属又はその化合物 5 D が存在する領域の平均酸素量は原子比 15 % 程度になる。

#### 【0046】

従って、酸素量は蒸着中の酸素流量により制御することができ、アルカリ金属又はその化合物 5 D が存在する領域中で酸素原子が 0 % ~ 50 % 未満の範囲内で制御すると良い。この際、酸素原子が多量になるにつれ発光寿命は延びるものの、発光効率が悪くなり、電気抵抗が大きくなり発光電圧が大きくなってしまう問題が生じるために、酸素原子が 0 % ~ 50 % 未満の範囲内が良好であることが判明した。

#### 【0047】

更に、発光層 4 上にアルカリ金属又はその化合物 5 D のうちでアルカリ金属を成膜した場合に、アルカリ金属のイオン半径にもよるが、イオン半径が  $1.69\text{ \AA}$  の Cs の場合には、Cs が低抵抗金属 5 B として例えばイオン半径が  $0.50\text{ \AA}$  の Al 中に 50 nm 程度まで拡散し、且つ、発光層 4 中に 20 nm 程度の深さにまで拡散する。この結果、アルカリ金属のイオン半径が低抵抗金属 5 B のイオ



ン半径よりも大きいものを使用した方が拡散に対して良好である。

#### 【0048】

上記に対して、従来例1で用いたアルカリ土類金属5Aのイオン半径が0.99 ÅのCaの場合で、低抵抗金属5Bのイオン半径が1.26 ÅのAgのようにイオン半径の大きさ関係が逆転している場合、低抵抗金属5Bとして大きさ関係の逆転しないAlを用いた場合と比較して、拡散が抑制されるため、有機EL素子の安定性、また発光効率に関して好適でない。また、Caよりイオン半径が小さいAlを用いた場合でも半径比が大きくないので拡散は起きづらいので、Al成膜中にガラス基板1を30℃から50℃程度の範囲で加熱制御しておくことで拡散が起きやすくなり好適である。このように材料によってはガラス基板1の温度により拡散を制御する必要がある。その後、真空蒸着機内に乾燥窒素を槽内が1 atmになるまで流す。

#### 【0049】

そして、露点-60℃以下の乾燥雰囲気を保ちながら陰極5を成膜したITO基板1, 2を取り出し、露点-60℃以下の乾燥雰囲気を保ったグローブボックスに移動する。一方、ガラスやSUS材等を用いてカップ状に形成したキャップ6の底面縁にUV硬化樹脂8を塗布してグローブボックス内に置いておく。そして、グローブボックス中で発光層4及び正孔輸送層3が覆われるようにキャップ6を設置して、その雰囲気を保ったままUV硬化樹脂8にUV光を所定の時間照射し、硬化させることにより封止を行う。また、キャップ6の天面6aの内側に吸湿剤7として酸化バリウムや酸化カルシウムを封入しておけばキャップ6の内部を吸湿することができる。

#### 【0050】

上記のように本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を用いて作製した有機EL素子10Cは、アルカリ金属又はその化合物5DとしてCsを用いたときが最も好適で、電圧3V付近から発光し始め、最高で50000 cd/m<sup>2</sup>程度の輝度を示し、発光効率は31 cd/Aを示した。100 cd/m<sup>2</sup>で発光を開始して輝度が半減する時間（輝度半減寿命）は10000時間位であった。この結果から、陰極5として、仕事関数が極めて小さいアルカリ金属



又はその化合物 5 D を用いても、アルカリ金属又はその化合物 5 D の酸化が発生せずに信頼性を確保でき、且つ、発光層 4 の発光開始電圧を低く設定できると共に、発光層 4 の発光効率が高く良好であり、しかも有機 EL 素子 10 C の製造時の生産性を向上させることができる。

#### 【0051】

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を用いて作製した有機 EL 素子 10 C では、酸素原子が 20 % のもので電圧 4 V 付近から発光し始め、最高で  $40000 \text{ cd/m}^2$  程度の輝度を示し、発光効率は  $28 \text{ cd/A}$  を示した。これは先ほどの数値より低かったが、 $100 \text{ cd/m}^2$  で発光を開始して輝度が半減する時間（輝度半減寿命）は 12000 時間位と先ほどの数値より高かった。

#### 【0052】

次に、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を一部変形させて作製した変形例の有機エレクトロルミネッセンス素子について図 4 を用いて簡略に説明する。

#### 【0053】

図 4 に示したように、変形例の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と記す）10 D を製造する場合には、発光層 4 上に有機層としてバソクプロインやバソフェナントロリンなどの電子輸送層 9 を 20 nm 程度成膜してから、この電子輸送層 9 上に陰極 5 としてアルカリ金属又はその化合物 5 D を膜付けした後に低抵抗金属 5 B を成膜して、アルカリ金属又はその化合物 5 D を低抵抗金属 5 B 中及び電子輸送層 9 中に拡散させている。この際、有機 EL 素子 10 D 中でアルカリ金属又はその化合物 5 D を低抵抗金属 5 B 中、電子輸送層 9 中及び発光層 4 中まで拡散させても良い。

#### 【0054】

次に、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を用いて作製した有機 EL 素子 10 C に対して比較するための比較例として、従来例 1, 2 の有機 EL 素子 10 A, 10 B を作製した。

#### 【0055】



尚、従来例 1, 2 の有機 EL 素子 10A, 10B において、ITO 基板 1, 2 上に正孔輸送層 3, 発光層 4 を順に成膜するまでの工程と、陰極 5 を成膜した後にキャップ 6 を用いて封止する工程は、上記した本発明により作製した有機 EL 素子 10C と同じように行っているため、ここでは有機 EL 素子 10A, 10B への陰極 5 の成膜だけについて先の図 1, 図 2 を再び用いて説明する。

#### 【0056】

まず、図 1 に示した従来例 1 の有機 EL 素子 10A の場合には、抵抗加熱真空蒸着法にて陰極 5 を成膜するために、発光層 4 まで成膜した ITO 基板 1, 2 を不図示の真空蒸着機内の所定の位置に載置し、且つ、Ca や Mg 等のアルカリ土類金属 5A を有するアルカリ土類金属蒸着源と、Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5B を有する低抵抗金属蒸着源とをそれぞれ取り付け、真空蒸着機内の真空度を  $10^{-4}$  Pa 以下の値で真空にする。これらのアルカリ土類金属蒸着源、低抵抗金属蒸着源は先に図 5 で示したルツボ 11 内又は図 6 で示したボート 14 内にアルカリ土類金属 5A, 低抵抗金属 5B をそれぞれ溶解させておけば良い。

#### 【0057】

ここで、アルカリ土類金属蒸着源を通電後、アルカリ土類金属 5A は不図示の膜厚センサでモニタリングしている成膜レートが  $1.0 \text{ nm/sec} \sim 2.0 \text{ nm/sec}$  の範囲で  $10 \sim 50 \text{ nm}$  の膜厚で発光層 4 上に成膜する。その後、真空蒸着機内の真空度を  $10^{-4}$  Pa 以下に保ったまま、Al 又は Ag 等の低抵抗金属 5B が入ったルツボ 11 (図 5) 又はボート 15 (図 6) を通電し、不図示の膜厚センサでモニタリングしている成膜レートが  $0.1 \text{ nm/sec} \sim 1 \text{ nm/sec}$  の範囲で低抵抗金属 5B を  $200 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$  程度の膜厚でアルカリ土類金属 5A 上に成膜する。この範囲内では特性に影響はなかった。低抵抗金属 5B の膜厚が  $200 \text{ nm}$  以下では輝度半減寿命が短くなった。この低抵抗金属 5B による膜は先に成膜したアルカリ土類金属 5A の酸化を防ぐ機能と、電気抵抗を低下させる機能とを備えている。

#### 【0058】

この従来例 1 による方法では、低抵抗金属 5B の成膜レートが小さく、ガラス基板 1 を加熱していないので、アルカリ土類金属 5A の拡散はあまり起きず、C



aやMg等の酸化などによる劣化が影響し、最後に封止を行って得た従来例1の有機EL素子10Aは、アルカリ土類金属5Aとして例えばCaを用い、且つ、低抵抗金属5Bとして例えばAlを用いた場合、電圧5V付近から発光し始め、最高で20000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度を示し、発光効率は20cd/A程度で、輝度半減寿命は1000時間位であった。従って、従来例1の有機EL素子10Aと、本発明を用いて作製したCsを低抵抗金属5B及び有機層4中に拡散した有機EL素子10Cとを比較すると、発光開始電圧が本発明の場合よりも1V～2V程度高く、最高輝度は本発明の場合よりも20000～30000cd/m<sup>2</sup>程度劣り、発光効率は本発明の場合よりも8～11cd/A程度劣り、更に輝度半減寿命は1/12～1/10程度まで極端に降下した。

#### 【0059】

次に、図2に示した従来例2の有機EL素子10Bの場合にも、抵抗加熱真空蒸着法にて陰極5を成膜するために、発光層4まで成膜したITO基板1, 2を不図示の真空蒸着機内の所定の位置に載置し、且つ、CaやMg等のアルカリ土類金属5Aを有するアルカリ土類金属蒸着源又はLiやCs等のアルカリ金属5Cを有するアルカリ金属蒸着源と、Al又はAg等の低抵抗金属5Bを有する低抵抗金属蒸着源とをそれぞれ取り付け、真空蒸着機内の真空度を10<sup>-4</sup>Pa以下の値で真空にする。これらのアルカリ土類金属蒸着源、低抵抗金属蒸着源は先に図5で示したルツボ11内又は図6で示したボート14内にアルカリ土類金属5A、低抵抗金属5Bをそれぞれ溶融させておけば良い。また、Csなどのアルカリ金属蒸着源は先に図7で示したアルカリ金属ディスペンサー16を用いれば良い。

#### 【0060】

ここで、アルカリ土類金属蒸着源又はアルカリ金属蒸着源と、低抵抗金属蒸着源とを同時に通電後、アルカリ土類金属5A又はアルカリ金属5Cと、低抵抗金属5Bは、それぞれ不図示の膜厚センサでモニタリングしている成膜レートが0.5nm/sec～2.0nm/sec範囲で1:9～9:1の所定の比率を保ちながら成膜した。蒸着中、残っているそれぞれの蒸着材料の量、残っている蒸着材料の残り方が常に変化したため、それらに応じてそれぞれの蒸着源の通電量



を変化させて成膜レートを一定に制御しなくてはならず、作業は困難であった。材料比率は材料により異なり、例えばCs:Agであれば1:1が好適であった。最後に封止を行った。

#### 【0061】

例えばCsとAgを用いた従来例2の有機EL素子10Bでは、電圧3V付近から発光し始め、最高で50000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度を示し、発光効率は31cd/Aを示した。輝度半減寿命は10000時間位であった。

#### 【0062】

上記した従来例の有機EL素子10Bでは、例えばCsとAgとを共蒸着させているので本発明により作製した有機EL素子10Cと略同等の性能が得られるものの、例えばCsとAgの2種類の金属を一定の比率保つようにコントロールしながら共蒸着させることが非常に困難で、歩留まりに悪影響を及ぼすと共に、従来例の有機EL素子10Bへの生産性を上げることができないことが判明した。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法によると、基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜して有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するにあたって、陰極としてアルカリ金属又はその化合物を膜付けした後に低抵抗金属を成膜して、アルカリ金属又はその化合物を低抵抗金属中及び有機層中に拡散させているので、仕事関数が極めて小さいアルカリ金属又はその化合物を用いても、アルカリ金属又はその化合物の酸化が発生せずに信頼性を確保でき、且つ、発光層の発光開始電圧を低く設定できると共に、発光層の発光効率が高く、製造時の生産性が高い有機EL素子を得られる。この際、アルカリ金属又はその化合物のうちでアルカリ金属の化合物として、例えば、酸化物にすることで耐環境性が向上する効果を有することができ、また、窒化物やフッ化物にすることで耐酸化性が向上し長時間特性も変化しないという効果を有することができ、また、硫化物にすることで耐熱性を向上する効果を有することができ、更に、混合物にすることでそれぞれの特徴を有する



程度兼ね備えることができる。

#### 【0064】

また、請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法によると、基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜して有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するにあたって、陰極としてアルカリ金属と低抵抗金属とを順に成膜する場合、アルカリ金属類から選択したCsを有機層上に膜付けし、且つ、Csの膜厚をリアルタイムで計測する際に、水晶振動子上に有機膜を予め成膜した膜厚センサを基板と異なる成膜装置内の位置にセットして、有機層上と有機膜上とにCsを同時に膜付けすることで、有機層上に膜付けしたCsの膜厚を膜厚センサを介して計測しているので、Csの再蒸発を防ぎ、且つ、発光層を含む有機層上に膜付けしたCsの膜厚を膜厚センサを介して正確且つ簡単に行うことができるため、高価な原子吸光法を用いなくても良く、低コスト化が図れる。

#### 【0065】

更に、請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子によると、基板上に陽極と、発光層を含む有機層と、陰極とを順次成膜した有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極は低抵抗金属中にアルカリ金属又はその化合物を拡散させたものであり、且つ、アルカリ金属又はその化合物中でアルカリ金属のイオン半径が低抵抗金属のイオン半径よりも大きいため、アルカリ金属又はその化合物を低抵抗金属中及び有機層中に良好に拡散させることができるので、発光層の発光開始電圧を低く設定できると共に、発光層の発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

従来例1の有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図である。

##### 【図2】

従来例2の有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図である。



**【図 3】**

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を用いて作製した有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図である。

**【図 4】**

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法の変形例を用いて作製した変形例の有機エレクトロルミネッセンス素子を説明するために模式的に示した断面図である。

**【図 5】**

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する時に用いられるルツボを示した斜視図である。

**【図 6】**

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する時に用いられるボートを示した斜視図である。

**【図 7】**

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する時に用いられるアルカリ金属ディスプレイャーを示した斜視図である。

**【図 8】**

発光層上にアルカリ金属又はその化合物として Cs を成膜する際、Cs の膜厚を計測するための膜厚センサを示した断面図である。

**【符号の説明】**

- 1…ガラス基板、2…陽極、3…正孔輸送層、4…発光層、5…陰極、
- 5A…Ca や Mg 等のアルカリ土類金属、
- 5B…Al 又は Ag 等の低抵抗金属、
- 5C…Cs や Li 等のアルカリ金属、
- 5D…アルカリ金属またはその化合物、
- 6…キャップ6、6a…天面、7…吸湿剤、8…UV 硬化樹脂、
- 9…電子輸送層、
- 10A…従来例1の有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）、



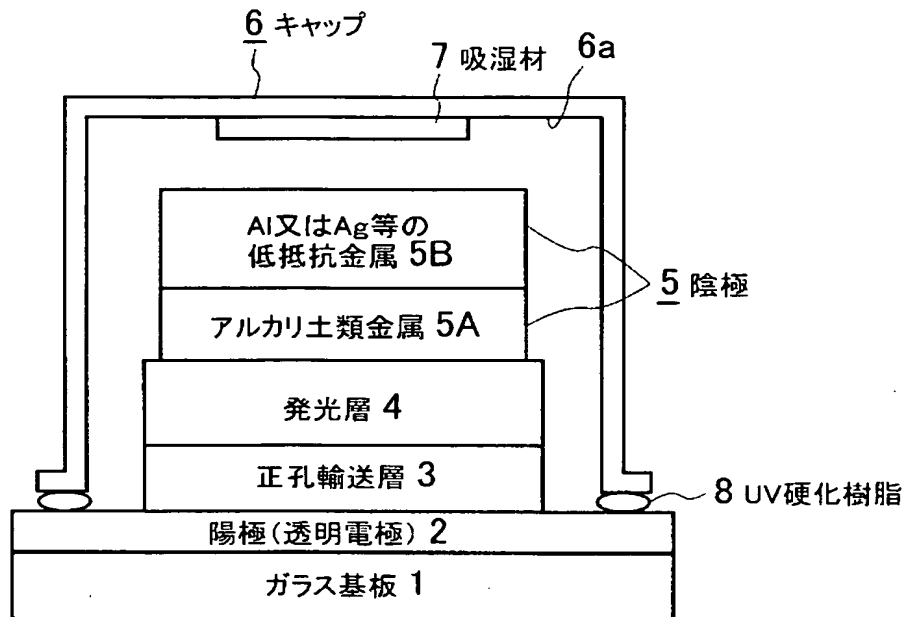
- 10B…従来例2の有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）、  
10C…本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）、  
10D…本発明に係る変形例の有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）、  
14…ルツボ、15…ボート、16…Cs（アルカリ金属）ディスペンサー、  
20…膜厚センサ、21…水晶振動子、22…有機膜。



【書類名】 図面

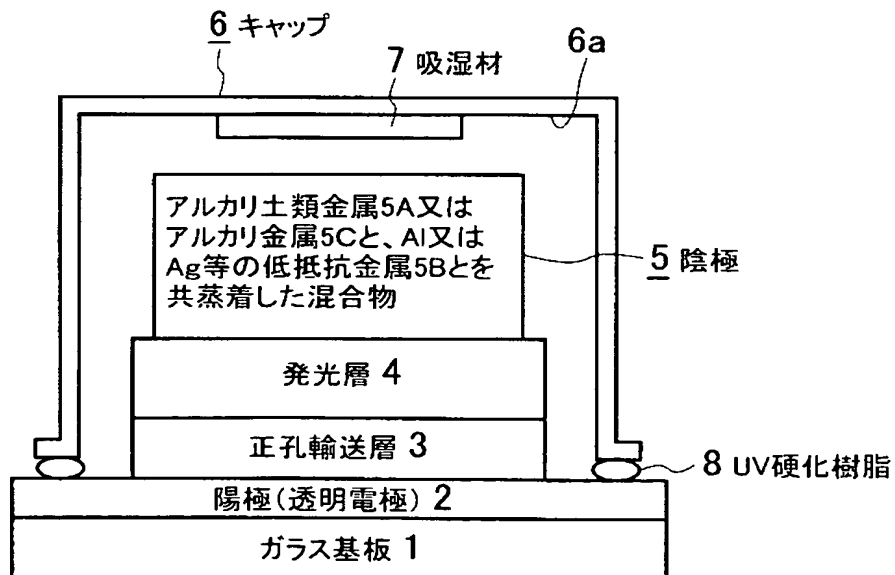
【図 1】

(従来例1)有機EL素子10A



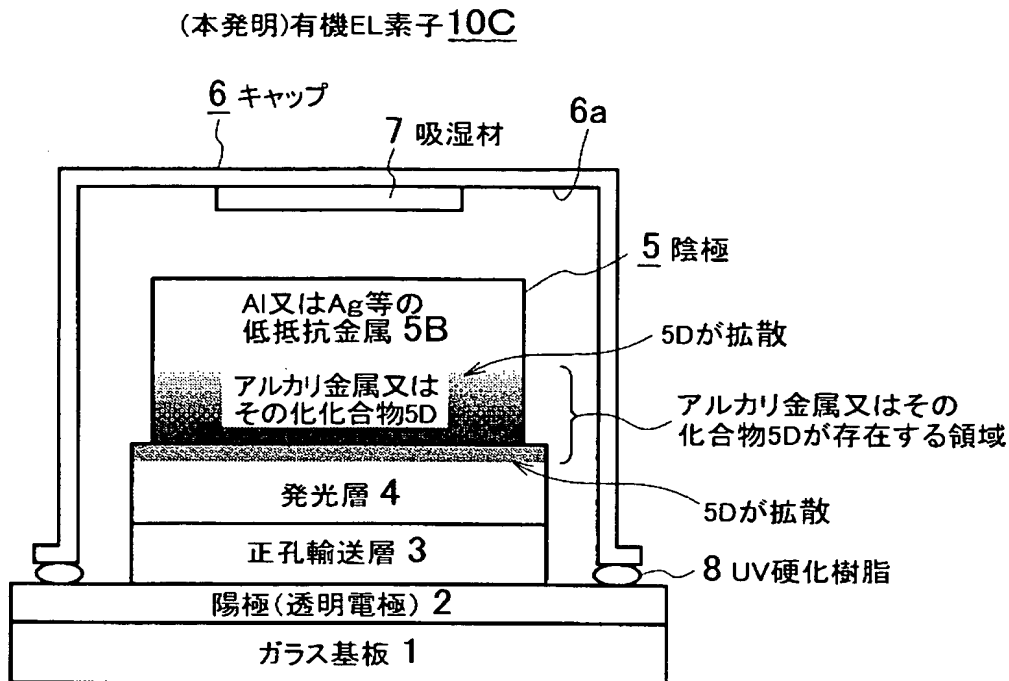
【図 2】

(従来例2)有機EL素子10B

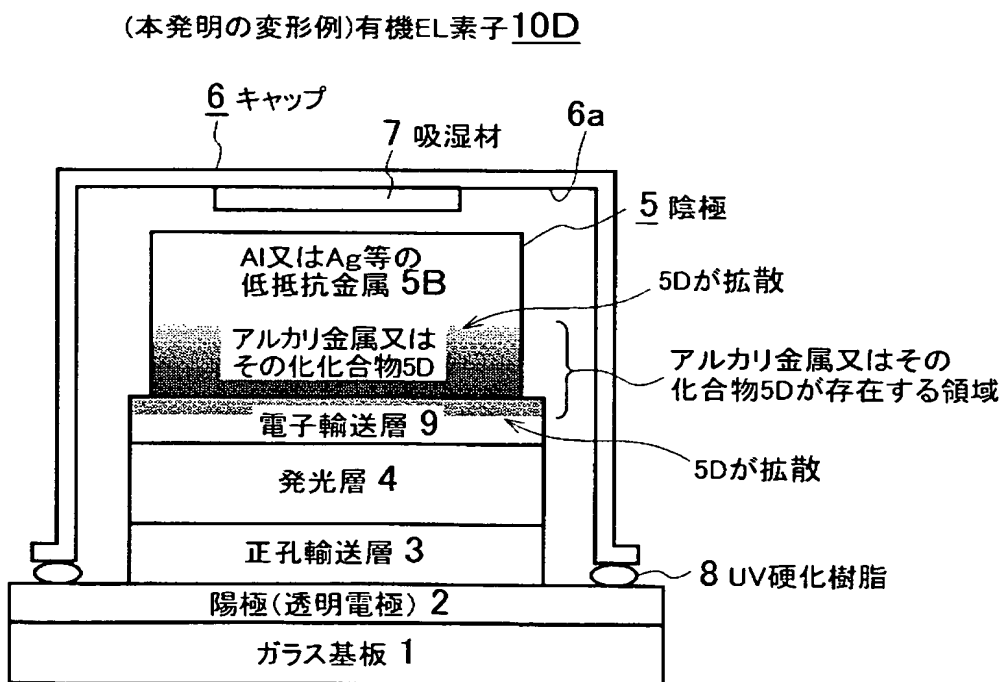




【図 3】

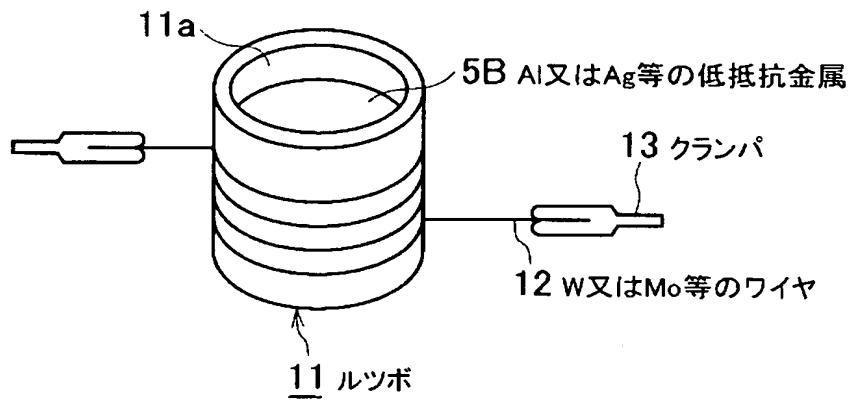


【図 4】

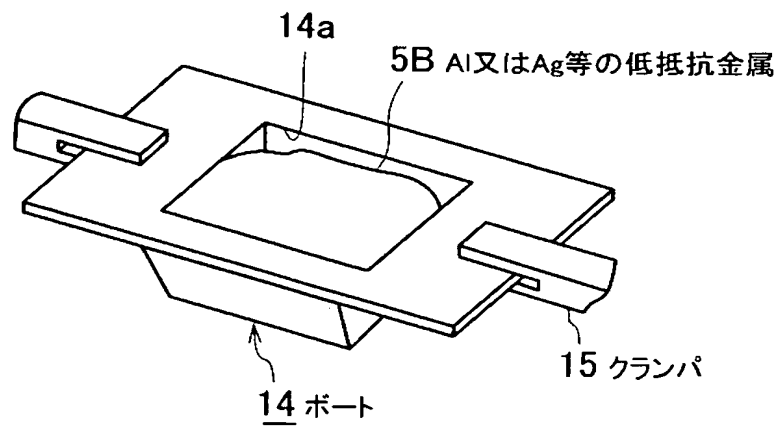




【図 5】

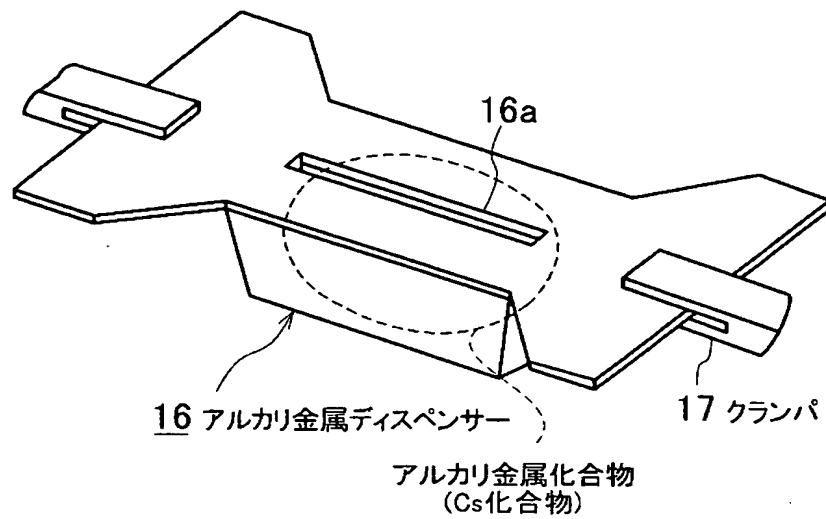


【図 6】

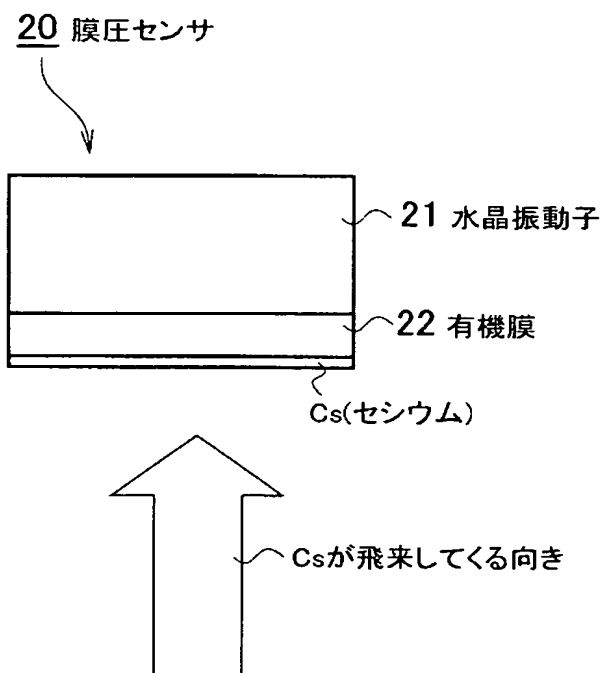




【図 7】



【図 8】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生産性が良く、且つ、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する。

【解決手段】 基板 1 上に陽極 2 と、発光層 4 を含む有機層と、陰極 5 とを順次成膜して有機エレクトロルミネッセンス素子 10 C を製造する際に、陰極 5 としてアルカリ金属又はその化合物 5 D を膜付けした後に低抵抗金属 5 B を成膜して、アルカリ金属又はその化合物 5 D を低抵抗金属 5 B 中及び有機層中に拡散させることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供する。

【選択図】 図 3





特願 2 0 0 3 - 1 5 5 0 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 3 2 9 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年    8 月    8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 1 2 番地

氏 名

日本ビクター株式会社